

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-084328

(43)Date of publication of application : 26.03.1990

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

(21)Application number : 63-272632

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1988

(72)Inventor : FUJIWARA TAKASHI
KAWAGUCHI YUKIKO

(30)Priority

Priority number : 363 6506 Priority date : 18.03.1988 Priority country : JP

(54) METALLIZED FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To markedly reduce a capacity change as compared with a conventional known metallized film by providing a metal membrane to a film composed of substantially para-oriented aromatic polyamide having properties such that a coefficient of thermal expansion, a thermal shrinkage factor, a coefficient of hygroscopic expansion and a coefficient of moisture absorption are respectively specific values and a logarithmic viscosity is also a specific value.

CONSTITUTION: A film to be used has properties such that a coefficient of thermal expansion is $(0-15) \times 10^{-6} \text{mm/mm/}^{\circ} \text{C}$ at $25-250^{\circ} \text{C}$, a thermal shrinkage factor is 0.1% or less at 250°C , a coefficient of hygroscopic expansion is $30 \times 10^{-6} \text{mm/mm/\% RH}$ or less at 25°C and a coefficient of moisture absorption is 25wt.% or less at 25°C and 50% RH. When a metal membrane is provided to this film or a metallized film is prepared using this film, the kind of a metal is not especially limited and the metal membrane is adhered to the film according to a conventional method, for example, a vacuum vapor deposition method or an ion plating method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-84328

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月26日

B 32 B 15/08

R

7310-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 金属化フィルム

⑰ 特 願 昭63-272632

⑱ 出 願 昭63(1988)10月28日

優先権主張 ⑳ 昭63(1988)3月18日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 昭63-65068

⑲ 発 明 者 藤 原 隆 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 川 口 由 紀 子 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

金属化フィルム

2. 特許請求の範囲

(1) 対数粘度が3.5以上のパラ配向性芳香族ポリアミドよりなるフィルムであって、25℃から250℃までの熱膨脹係数が $(0 \sim 15) \times 10^{-4} \text{ mm/mm/}^\circ\text{C}$ 、250℃における熱収縮率が0.1%以下、25℃における吸湿膨脹係数が $30 \times 10^{-4} \text{ mm/mm/\%RH}$ 以下、すべての方向のヤング率が 700 kg/mm^2 以上、かつ25℃、50%RHにおける吸湿率が2.5重量%以下である、フィルムの少なくとも1つの面に金属薄膜を設けてなる金属化フィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)(以下、PPTAと称する)から実質的になる寸法安定性に優れた耐熱性のフィルムに金属薄膜を設けた金属化フィルムに関するものである。

(従来の技術)

パラ配向性の芳香族ポリアミドは、特に優れた結晶性や高い融点を有し、また剛直な分子構造の故に、耐熱性で高い機械的強度を有しており、近年、特に注目されている高分子素材である。

PPTAを含むパラ配向性の芳香族ポリアミドからフィルムを製造する方法は、例えば特公昭57-17886号公報に開示されており、光学異方性ドープを光学等方性ドープに相交換させて凝固させるものである。しかし、この方法で製造されたフィルムは、そのままでは寸法安定性の点でいまだ不十分ことがわかった。例えば、吸湿による膨脹はかなり大きく、また熱収縮率も大きい。ため、フィルム面に金属薄膜を蒸着やスパッタリング等の方法で設けた、いわゆる金属化フィルムでは、環境の変化によって金属薄膜の剥離、フィルムのそり、波打ちなどの変形が起こってしまうことが判明した。そして、これらは従来公知のPPTAフィルム全般に共通した課題といえよう。

一方、パラ配向性の芳香族ポリアミドフィルム

の吸湿特性を改良する試みが、例えば特公昭56-46421号公報等に開示されている。該公報には、芳香族基を塩素置換した芳香族ポリアミドフィルムが記載されており、導入された塩素原子の効果により吸湿寸法安定性が増加するようである。しかしながら、熱寸法安定性はかえって低下してしまうため、金属化した際に高温では上記した問題が生じる。また、高温では導入した塩素原子の腐食性により、金属薄膜が腐食されるという欠点を生じる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、機械的性能および耐熱性に優れたPPTA系ポリマーを用いて、熱および湿度の双方に対する寸法安定性に優れた金属化フィルムを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的に沿ったPPTA系フィルムを得るべく鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。すなわち、特公昭57-17886号公報に開示された、パラ配向性芳香族ポリアミド

の光学異方性ドーブをまず作り、これを光学等方化して凝固するという方法により、透明性のある機械的性能に優れたフィルムを得る方法において、乾燥を高温で、かつ収縮させずに行なうことにより、フィルムの結晶性と分子鎖配向性を高め、またその後乾燥温度よりも若干低い温度で熱固定することにより、熱、湿度、外力のすべてに対して極めて寸法安定性の優れたフィルムが得られ、またこのフィルムは熱膨脹係数が極めて小さいため、寸法変化が小さく、全層薄膜を積層させたときに熱によってカーリング等の変形を生じにくいという事実を見出し、これらの知見をもとにさらに研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

本発明は、対数粘度が3.5以上の実質的パラ配向性芳香族ポリアミドよりなるフィルムであって、25℃から250℃までの熱膨脹係数が $(0 \sim 15) \times 10^{-4} \text{mm/mm/}^\circ\text{C}$ 、250℃における熱収縮率が0.1%以下、25℃における吸湿膨脹係数が $30 \times 10^{-4} \text{mm/mm/\%RH}$ 以下、かつ25℃、50%RHにおける吸湿率が2.5重量%以下であ

る、フィルムの少なくとも1つの面に金属薄膜を設けてなる金属化フィルムである。

本発明に用いられるPPTAは実質的に



で表わされるポリマーであり、従来公知のパラフェニレンジアミンとテレフタロイルクロライドから、低温溶液重合法により製造するのが好都合である。なお、本発明において、本発明の効果を損なわない範囲で、少量他の成分が共重合されたりブレンドされたりしていてもよい。このような例として、メタンフェニレン、4,4'-ジフェニレン、4,4'-ジフェニレンエーテル、3,4'-ジフェニレンエーテル等を骨格にした芳香族ポリアミド、アルキルやニトロ基等で芳香環が置換されたPPTAなどが挙げられる。

本発明のポリマーの重合度は、あまり低いと機械的性質の良好なフィルムが得られなくなるため

3.5以上、好ましくは4.5以上の対数粘度 η_{inh} （硫酸100mlにポリマー0.5gを溶解して30℃で測定した値）を与える重合度のものが選ばれる。

本発明の金属化フィルムに用いられるフィルムは、以下に述べる要件を満たすべきである。

まず第1に、本発明に用いられるフィルムの熱膨脹係数が25～250℃の範囲で測定して $(0 \sim 15) \times 10^{-4} \text{mm/mm/}^\circ\text{C}$ の範囲内にあることである。この範囲の熱膨脹係数を持つということは、250℃までの温度に加熱しても、ほとんど長さが変わらないことを意味している。そして、この数字はセラミックスのそれに近いものから、金属のそれに近い範囲の中にある。このような熱に対する寸法安定性の非常に優れたフィルムは、乾燥時の収縮を防止して分子鎖の面配向性を高いレベルに保つこと、300℃以上での乾燥または熱処理によって結晶性を高めることによって初めて達成される。このように小さい熱膨脹係数を有する故に、高温での使用、特にセラミックスや金

属との積層体として、高温や温度差の大きい用途で使用する時、例えばカールなど全く起こさず、本発明のフィルムの特徴が十二分に発揮されることになる。

第2に、本発明に用いられるフィルムは、250℃における熱収縮率が0.1%以下である。このように本発明に用いられるフィルムの熱収縮率が極めて小さいので、現在耐熱性フィルムとして大きい地位を占めているポリイミドフィルムよりも優れている。熱収縮率は好ましくは0.05%以下である。熱収縮率の極めて小さいフィルムは、乾燥または熱処理によって高められた配向性および結晶性を実質的に減少させることなく、乾燥または熱処理温度よりも少し低い260℃以上である温度で、無緊張下または低張力下にフィルムを熱固定することによって得られる。

本発明に用いられるフィルムは第3に、25℃における吸湿膨脹係数が $30 \times 10^{-4} \text{ mm/mm/\%RH}$ 以下、好ましくは $20 \times 10^{-4} \text{ mm/mm/\%RH}$ 以下である。このように、吸湿による寸法変化

が小さいという特徴は、高温多湿の夏と低温乾燥の冬との季節間差に関係なく、金属化フィルムが一定の性能や機能を発揮する上で重要であり、このような特性は、高温での乾燥または熱処理による高い結晶性と配向性の確保によって達成される。

さらに、本発明に用いられるフィルムは、25℃、50%RHにおける吸湿率が2.5重量%以下である。このような特性は、高温乾燥または熱処理による独特の高い結晶性によって得られる。吸湿率が2.5重量%より大きいフィルムは、蒸着等の加工が施しにくいという欠点に加えて、電気特性（例えば絶縁抵抗や誘電率など）が大幅に変動して、電気用途での有用さが減少してしまう。

本発明に用いられるフィルムは、さらにすべての方向のヤング率が 700 kg/mm^2 以上であるべきで、より好ましくはすべての方向のヤング率が 800 kg/mm^2 以上である。この特徴は、機械的な外力に対する寸法安定性と関連を有している。このような大きなヤング率は、フィルムの製造において水洗後、乾燥前に有効な延伸を施す

ことによって容易に達成することができる。

本発明に用いられるフィルムとしては、以上のごとき必須要件以外にも、以下の特徴を備えているものが好ましい。

本発明に用いられるフィルムは、好ましくは極めて高い透明性を有している。高い透明性は、例えば600nmの波長の可視光線の透過率が好ましくは55%以上、より好ましくは70%以上を有する。

また、本発明に用いられるフィルムは、好ましくは実質的にボイドを含まない。

さらに、本発明のフィルムは、通常、その密度が $1.370 \sim 1.410 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある。この密度の値は四塩化炭素—トルエンを使用した密度勾配管法により30℃で測定されたものである。この密度の範囲は、公知のPPTA繊維のそれが 1.43 g/cm^3 から 1.46 g/cm^3 の範囲にあるのに較べてかなり小さい値である。該密度が 1.370 g/cm^3 未満になると機械的物性が低下し、 1.410 g/cm^3 を超えると脆くなり、したがってタフさ

の損なわれたフィルムとなり易い。いずれにしても、このように密度が小さいことから、軽くて高強度のフィルムが得られることになる。

本発明に用いられるフィルムとして、以下に述べるX線回折による結晶配向角で定義される面配向性を持っているのが好ましい。すなわち、フィルム表面に直角に入射したX線による $2\theta \approx 23^\circ$ のピークに関する結晶配向角が 30° 以上であり、フィルム表面に並行に入射したX線による $2\theta \approx 18^\circ$ のピークに関する結晶配向角が 60° 以下であるのが好ましい。

X線の入射は、フィルム表面に直角に入射する場合（以下、TV方向と称する）と表面に並行に入射する場合（以下、SV方向と称する）とに分けられる。

本発明のフィルムは、TV方向からのX線により $2\theta \approx 23^\circ$ に大きな回折ピークを持つが、この $2\theta \approx 23^\circ$ における結晶配向角が 30° 以上であるのが好ましく、さらに 50° 以上であるのがより好ましい。さらに、SV方向からの入射に

より $2\theta \approx 18^\circ$ の大きな回折ピークが赤道線上に現れるが、この $2\theta \approx 18^\circ$ における結晶配向角が 60° 以下であるのが好ましい。これらの両方の結晶配向角が満たされたとき、本発明のフィルムがいわゆる面配向の構造を持つということがいえ、フィルムの引取方向およびそれと直角な方向の双方ともに高い機械的性質（例えば強度、伸度、ヤング率）を有し、また大きい引裂き強度を有する上で非常に好ましい。そしてこの点において、特公昭55-14170号公報に開示された「フィルム」と明確に区別できる。

結晶配向角の測定方法としては、公知の方法が採用でき、例えば次の方法によって行なわれる。所定の 2θ の角度に計数管を置き、フィルムを 180° 回転することにより、回折強度曲線を得る。なお、TVにおいては最高強度を中心とし、前後 90° の間を回転させる。この曲線の最高強度の、最低強度点間に引いたベースラインに対する半分の強度を示す点に対応する、回折写真における円弧長を度で表わした値（すなわち、最高強度のベ

ースラインに対する50%の点に対する角度）を測定し、それを試料の結晶配向角とする。測定に際し、フィルムは必要により何枚か重ねて回折強度をはかることができる。

次に、このようなフィルムを得る方法について述べる。それには、まずPPTAから実質的になるポリマーの光学異方性ドーブを調製する必要がある。

フィルムの成型に用いるドーブを調製するのに適した溶媒は、95重量%以上の濃度の硫酸である。95%未満の硫酸では溶解が困難であったり、溶解後のドーブが異常に高粘度になる。本発明のドーブには、クロル硫酸、フルオロ硫酸、五酸化リン、トリハロゲン化酢酸などが少し混入されていてよい。硫酸は100重量%以上のものも可能であるが、ポリマーの安定性や溶解性などの点から97~100重量%濃度が好ましく用いられる。

ドーブ中のポリマー濃度は、常温（約 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ）またはそれ以上の温度で光学異方性を示す

濃度以上のものであり、具体的には約10重量%以上で用いられる。これ以下のポリマー濃度、すなわち常温またはそれ以上の温度で光学異方性を示さないポリマー濃度では、成型されたフィルムが好ましい機械的性質を持たなくなることが多い。ドーブのポリマー濃度の上限は特に限定されるものではないが、通常は20重量%以下、特に高い η_{inh} のポリマーに対しては18重量%以下が好ましく用いられ、さらに好ましくは16重量%以下である。

ドーブには普通の添加剤、例えば増量剤、除光剤、紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、顔料、溶解助剤などを混入してもよい。

ドーブが光学異方性か光学等方性であるかは、公知の方法、例えば特公昭50-8474号公報記載の方法で調べることができるが、その臨界点は溶媒の種類、温度、ポリマー濃度、ポリマーの重合度、非溶媒の含有量等に依存するので、これらの関係を予め調べることによって、光学異方性ドーブを作り、光学等方性ドーブとなる条件に変

えることで、光学異方性から光学等方性に変えることができる。

ドーブは、成形・凝固に先立って可能な限り不溶性のゴミ、異物等を濾過等によって取除いておくこと、溶解中に発生または巻き込まれる空気等の気体を取除いておくことが好ましい。脱気は、一旦ドーブを調製した後に行なうこともできるし、調製のための原料の仕込み段階から一貫して真空（減圧）下に行なうことによって達成し得る。ドーブの調製は、連続または回分で行なうことができる。

このようにして調製されたドーブは、光学異方性を保ったままダイ、例えばスリットダイから移動している支持面上に流延される。流延およびそれに続く光学等方性への転化、凝固、洗浄、延伸、乾燥などの工程は、好ましくは連続的に行なわれるが、もし必要ならばこれらの全部または一部を断続的に、つまり回分式に行なってもよい。

本発明に用いられる機械的性質に優れた透明フィルムを得る方法は、ドーブを支持面上に流延し

た後、凝固に先立ってドーブを光学異方性から光学等方性に転化するものである。

光学異方性から光学等方性にするには、具体的には支持面上に流延した光学異方性ドーブを凝固に先立ち、吸湿させてドーブを形成する溶剤の濃度を下げ、溶剤の溶解能力およびポリマー濃度の変化により光学等方性域に転移させるか、または加熱することによりドーブを昇温し、ドーブの相を光学等方性に転移させる、あるいは吸湿と加熱とを同時または逐次的に併用することにより達成できる。

特に、吸湿を利用する方法は、加熱を併用する方法も含めて、光学異方性の光学等方化が効率よく、かつPPTAの分解を引き起こすことなくできるので有用である。

ドーブを吸湿させるには、通常の温度・湿度の空気でもよいが、好ましくは加湿または加温加湿された空気を用いる。加湿空気は飽和蒸気圧を超えて霧状の水分を含んでいてもよく、いわゆる水蒸気であってもよい。ただし、約45℃以下の過

飽和水蒸気は、大きい粒状の凝縮水を含むことが多いので好ましくない。吸湿は通常、室温～約180℃、好ましくは50～150℃の加湿空気によって行なわれる。

加熱による方法の場合、加熱の手段は特に限定されず、上記のごとき加湿された空気を流延ドーブに当てる方法、赤外線ランプを照射する方法、誘電加熱による方法などである。

支持面上で光学等方化された流延ドーブは、次に凝固を受ける。ドーブの凝固液として使用できるのは、例えば水、約70重量%以下の希硫酸、約20重量%以下の水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水、約10重量%以下の硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液および塩化カルシウム水溶液などである。

凝固液の温度は好ましくは15℃以下であり、さらに好ましくは5℃以下である。なぜなら、一般に凝固液温度を低くしたほうが、フィルムに包含されるボイドが少なくなるという傾向が見出されたからである。

凝固されたフィルムはそのままでは酸が含まれているため、加熱による機械的物性の低下の少ないフィルムを製造するには酸分の洗浄、除去をできるだけ行なう必要がある。酸分の除去は具体的には約500ppm以下まで行なうことが望ましい。洗浄液としては水が通常用いられるが、必要に応じて温水で行なったり、アルカリ水溶液で中和洗浄した後、水などで洗浄してもよい。洗浄は、例えば洗浄液中でフィルムを走行させたり、洗浄液を噴霧する等の方法により行なわれる。

洗浄されたフィルムは、次に乾燥を受ける。乾燥、つまり水分の減少に伴ってフィルムを無張力下に置くと一般にフィルムが収縮を起こすが、本発明に用いられるフィルムを得るに当たっては、乾燥工程でフィルムを収縮させないことが肝要である。ここで、収縮をさせないという表現は、定長のまま乾燥させることと延伸しつつ乾燥させることの2つが含まれていると解すべきである。そして、例えばフィルムの1方向にのみ延伸し、他方向は定長のままという態様も許される。乾燥温

度の選定も重要で、300℃以上の雰囲気温度(T_1 ,℃)で実施するか、または一旦任意の温度で乾燥を行なった後、300℃以上の温度(T_1 ,℃)で収縮をさせずに熱処理することで実施される。ここで、乾燥とはフィルムからの水分を除去を意味し、それ以降のフィルムの物理的構造(例えば結晶状態)の変化をさせるのを熱処理と称する。いずれにせよ、300℃以上の温度 T_1 で緊張下に構造の固定を行なう必要があり、これによって熱膨脹係数や吸湿膨脹係数を小さくし、吸湿を抑えることができる。

300℃以上の温度 T_1 (℃)で乾燥または熱処理をした後、 $260 \leq T_2 \leq T_1 - 20$ を満たす T_2 (℃)で $0 \sim 0.8 \text{ kg/m}^2$ の無緊張下または低張力下に熱処理を行なうことも肝要である。これは実質的無緊張下にいわゆる熱固定を行なうことを意味し、この熱固定によって熱収縮率を小さくでき、また副次的に耐引裂性を向上できる。

上記した収縮をさせずに乾燥や熱処理を行なうには、例えばテンターや金属枠に挟んでオープン

中に入れるなどの方法で、また弛緩下または低張力下の乾燥は、自由端の状態オープン中に入れる方法や、テンターを定長にして温度を約50℃より大きく下げる(つまり $T_1 - T_2 \geq 50$ (℃))方法、テンターの把持間隔を少し狭めるなどの方法で実施できる。乾燥や熱処理に係る他の条件は特に制限されるものではなく、加熱気体(空気、窒素、アルゴンなど)や常温気体による方法、電気ヒーターや赤外線ランプなどの輻射熱の利用法、誘電加熱法などの手段から自由に選ぶことができ、全工程を通して連続してフィルムを走行させつつ製造することが好ましい実施態様の1つであるが、望むならば部分的に回分式に行なってもよい。また、任意の工程で油剤、識別用の染料などをフィルムに付与しても差し支えない。

なお、本発明において、透明性の優れた、すなわち光線透過率の極めて大きいフィルムを得るためには、ドーパは無論のこと吸湿用気体、加熱用気体、支持面体、凝固液、洗浄液、乾燥気体等のゴミやチリの含有量が可及的に少なくなるように

することが好ましく、この点いわゆるクリーンルームやクリーン水でフィルムを製造するのも好ましい実施態様の1つである。

本発明のフィルムには、平滑剤として例えばシリカ、タルク、硫酸カルシウムなどの無機物が分散含有されていてもよい。

また、本発明で用いられるフィルムは、次に述べる磁気記録層の形成に先立ち、易接着化、平面性改良、着色、帯電防止、耐摩耗性付与等の目的で各種の表面処理や前処理が施されてもよい。

次に、金属薄膜および金属化フィルムの製造方法について述べる。

本発明の金属薄膜における金属の種類は特に限定されるものではなく、金属化フィルムの用途に応じて適宜用いられる。例えば、磁気記録媒体用には、Co、Ni、Cr、Feやこれらの合金、例を挙げればCo-Cr合金、Co-Ni合金、Co-Ni-Fe合金、Co-Fe合金、Coの酸化物(CoOなど)、およびこれらと微量のP、Si、B、Mn、Zn等との合金、鉄酸化物、鉄

窒化物、鉄水酸化物、鉄硫化物、鉄炭酸化合物などであり、具体的には鉄酸化物としてはFeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄などであり、鉄窒化物としてはFe₂N、Fe₃Nなどであり、鉄水酸化物としてはFe(OH)₂、Fe(OH)₃、FeOOHなどであり、鉄硫化物としてはFeS、Fe₂S₃などであり、鉄炭酸化合物としてはFeCO₃、FeCO₃・H₂Oなどである。また、ここに記載した以外の中間的な組成を持つ非化学量論的な鉄化合物も含まれる。また、コンデンサ用には、アルミニウム、亜鉛、鉄、チタン、ニッケルあるいはそれらの合金などがあるが、これらに限定されることはない。

さらに、透明導電フィルム用には酸化インジウム、酸化錫、酸化カドミウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化モリブデン、あるいはこれらの混合物、金、パラジウムまたはクロム系合金などが用いられる。その他必要に応じて、銀や銅、タンタル、チタン、窒化チタン等任意の金属を用いてよい。

これらの金属薄膜をフィルム上に付着させる方法は既知のものでよく、例えば真空蒸着法、イオンブレーティング法、スパッタリング法、化学的気相蒸着法、レーザ化学蒸着法、プラズマ蒸着法、メッキによる析出法、無電解メッキ法、またはこれらの適当な組み合わせなどから選ぶことができる。

金属薄膜の厚さは、通常50～500、000Åであり、好ましくは50～100、000Åである。
(実施例)

以下に実施例を示すが、これらの参考例および実施例は本発明を説明するものであって、本発明を限定するものではない。なお、実施例中特に規定しない場合は重量部または重量%を示す。

実施例中の各特性の評価は下記の方法によった。
対数粘度 η_{inh} は98%硫酸100mlにポリマー0.5gを溶解し、30℃で常法で測定した。

強伸度およびヤング率は、定速伸長型強伸度測定機により、フィルム試料を100mm×10mmの長方形に切り取り、最初のつかみ長さ30mm、引張速度30mm/分で荷重-伸長曲線を5回描き、

これより算出した。

膨脹係数の測定は、熱機械分析装置を用い、幅5mm、把持部間長さ15mmの試料に0.05kg/mm²の荷重をかけて行なった。熱膨脹係数の場合、25～250℃の間で試料の寸法変化を測定し、25～250℃間の変化率を225で除して算出した。一方、吸湿膨脹係数の場合には、25℃においてまず20%相対湿度に保持した後、加湿機から80%相対湿度に上昇するまで加湿し、この間の寸法変化率を60で除して算出した。

吸湿率は、25℃、50%相対湿度に48時間フィルムを静置して測定した重量と、それを次いで120℃真空乾燥機で恒量に達するまで乾燥して得たフィルムの重量とから算出した。

250℃における熱収縮率は、0.05kg/mm²の張力を付与して250℃のオープン中に30分間放置し、このオープン処理前後の室温(25℃)における寸法変化から計算したものである。実施例1～5および比較例1～4

η_{inh} が5.5のPPTAポリマーを97.7%

の硫酸にポリマー濃度12.5%で溶解し、60℃で光学異方性のあるドープを得た。このドープの粘度を常温で測定したところ、11,500ポイズだった。製膜し易くするために、このドープを約70℃に保ったまま、真空下に脱気した。この場合も上記と同じく光学異方性を有し、粘度は4800ポイズであった。タンクからフィルタを通し、ギアポンプを経てダイに到る1.5mの曲管を約70℃に保ち、0.1mm×300mmのスリットを有するダイから、鏡面に磨いたタンタル製のベルトにキャストし、相対湿度約12%の約105℃の空気を吹き付けて、流延ドープを光学等方化し、ベルトとともに5℃の水の中に導いて凝固させた。次いで凝固フィルムをベルトから引き剥がし、約30℃の温水中、次に0.5%NaOH水溶液中、さらに室温の水を走行させて洗浄した。洗浄の終了したフィルムを乾燥させずにテンターで長さ方向、および幅方向に各々15%ずつ延伸し、次いで別のテンターを用いて定長下に370℃で熱風乾燥した。さらに、フィルムを第3のテンターに

導き、幅方向および長さ方向の把持長が5%ずつ小さくなるようにクリップ状把持部を調整して第1表に示す温度で熱処理(熱固定)した。第3テンターでの張力は0～0.3kg/mm²の範囲内にあった。

得られたフィルムは、厚み14μm、 η_{inh} 5.0～5.2、密度1.390～1.405g/cm³の間にあった。その他の性質は第1表に示す。

実施例1および3で得られたフィルムを真空槽内に装填し、10⁻⁴トールのAr雰囲気下でグロー処理し、次いで真空槽を10⁻⁴トールまで真空にして、フィルムを100℃に加熱したドラムに沿わせて走行させながら電子ビーム蒸着により、Co-Ni合金を1200Åの膜厚になるように蒸着して、本発明の金属化フィルムを得た。

これをスリットして磁気テープとし、次の方法で評価して第2表にその結果を示す。

走行性：VHS方式のビデオテープレコーダを用い、テープ走行による画面の揺らぎを観察した。雰囲気は25℃、65%RHである。

表 1

	熱処理温度 ℃	強度 kg/mm ²	伸度 %	ヤング率 kg/mm ²	熱膨脹係数 mm/mm/℃	熱収縮率 %	吸湿膨脹係数 mm/mm/%RH	吸湿率 %
実施例1	260	32	18	1090	0	0.09	13×10 ⁻⁴	2.1
" 2	280	33	21	1010	2×10 ⁻⁴	0.03	10×10 ⁻⁴	2.0
" 3	300	28	19	980	4×10 ⁻⁴	0.05	17×10 ⁻⁴	1.6
" 4	320	29	20	910	7×10 ⁻⁴	<0.01	14×10 ⁻⁴	1.7
" 5	340	27	21	770	12×10 ⁻⁴	<0.01	20×10 ⁻⁴	1.2
比較例1	240	32	15	1280	5×10 ⁻⁴	0.16	18×10 ⁻⁴	2.7
" 2	360	26	25	680	21×10 ⁻⁴	<0.01	34×10 ⁻⁴	1.1

註：表中、吸湿率を除く値は長さ方向および幅方向の平均値を示し、方向による物性値の違いは相互に8%以内であった。

○：走行性順調で再生画面の揺らぎが全くない。

×：走行性が悪くなり、再生画面の揺らぎが生ずる。

耐久性：100回繰返し走行させた後の磁性面のすり傷や欠落テープのしわ、折れを観察した。雰囲気は25℃、55%RH下である。

◎：全くすり傷や欠落、しわ、折れがない。

○：極めて弱いすり傷、しわの発生が見られる。

×：きついすり傷や、磁性層の欠落しわ、折れが見られる。

ドロップアウト：ビデオ録画を行ない、再生時のビデオ出力の減衰量が18dB、継続時間20秒以上のドロップアウトを10分間ドロップアウトカウンターで測定して、相対比較した。

耐熱性：85℃、30%RH下に24時間放置し、カール等の発生がないかを観察した。

次に、同じ電子ビーム蒸着装置を使用して、約1800Åの厚さのコバルトとコバルト酸化物よりなる強磁性層を実施例2および4のPPTAフィルムの上に形成させて、本発明の金属化フィルムとした。

これもスリットして磁気テープとし、前記の方法で評価した結果を第2表に示す。

また、比較例1および比較例2のPPTAフィルムに、実施例1と同じ蒸着を行ない、スリットして磁気テープとした。これらのテープ特性を第2表に示す。耐熱性に劣る原因は、吸湿膨脹係数が大きい（比較例2）、熱膨脹係数が負であり（比較例1）、蒸着金属層のこれらと大きく異なるために、カールし易いことにあると思われる。

次に、市販のポリイミドフィルムの125μを使用して実施例1と同様に磁気テープを作製した。このベースフィルムの磁気テープとしての評価結

果を第2表に示す（比較例3）。

さらに、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用して実施例1と同様に蒸着を試みたが、フィルムが変形したり孔あきが発生して、蒸着フィルムを得ることができなかった（比較例4）。

以下余白

第 2 表

	基体フィルム	テープ特性		
		ドロップアウト	走行性	耐久性
実施例1、3	PPTA	少ない	○	○
実施例2、4	PPTA	少ない	○	○
比較例1	PPTA	少ない	○	×
比較例2	PPTA	少ない	○	×
比較例3	ポリイミド	多い	×	×

次に、第1表の実施例5のフィルムに酸化インジウムに酸化錫を7.5重量%混入した混合物を真空蒸着した。得られたフィルムはインジウム金属の低酸化物であり、膜厚350Å、表面抵抗6KΩ/cd、600nmの光の透過率約38%の導電フィルムであった。

この蒸着フィルムを300℃で30分間加熱しても、また200℃で2時間加熱しても、性能の変化およびカールの発生が全く見られなかった。

実施例6

第1表に示す実施例5のフィルムの上に、スパッタリングによって、Co-Ni合金を2500Åの厚さに積層し、これをスリットして磁気テープとし、前記の方法で評価した結果、すべての項目に対して良好なテープ特性が得られた。

実施例7

第1表の実施例4において、PPTAフィルム製造時、ドーブのダイからの吐出速度とベルトの移動速度との比を調整することによって、厚み4.5μmのPPTAフィルムを得た。このフィルム

は、厚みを除き他の性質は測定誤差の範囲内で第1表の実施例4のフィルムと一致した。

本実施例では、このようにして得たPPTAフィルムから、垂直磁気記録媒体用の金属化フィルムの製造の例を示す。

半連続式電子ビーム蒸着装置の真空槽内を排気系により 1×10^{-3} Torr以下になるまで排気する。次いで導入ガスとして、酸素20体積%、残部窒素でバランスさせた混合ガスをバリアブルリークバルブを通じて真空槽内の圧力が 2×10^{-3} Torrになるまで導入し、前記したPPTAフィルムを約2m/分の速度で走行させ、電子ビーム蒸着により鉄と鉄化合物よりなる膜厚約2000Åの強磁性層を連続的に形成した。なお、装置の真空槽内には巻き出しロール、冷却ドラム、巻き取りロールで構成されるフィルム走行系を具備し、前記冷却ドラム直下に凹部を有した電子ビーム蒸着器を備え、蒸発蒸気流の冷却ドラムへの入射角が16度以下になるような開口部を有する遮蔽板を、冷却ドラムに近接して配した。

得られた磁気記録媒体（金属化フィルム）は、垂直方向保磁力が970Oe、垂直異方性磁界が3.9KOeで、160℃のオープン中に8時間放置しても、これらの特性はほとんど変化しなかった。

また、オープンに入れる前の磁気記録媒体の磁気異方性係数は2.1であり、つまり1.0より大きく基体面と垂直方向に磁化容易軸を有していることが確認された。また、強磁性層の組成分析の結果、該強磁性層の主成分はFe、Fe₂O₃、Fe₃O₄、Fe(OH)₂で構成されていることがわかった。

次に、同じ半連続式電子ビーム蒸着装置を使用し、内部に蒸発蒸気流の冷却ドラムへの入射角が16度以下になるような開口部を有する遮蔽板を配した走行系に、前記のPPTAフィルムを配し、電子ビーム蒸着器の凹部にコバルトを配した状態にて、該真空蒸着装置の真空槽を排気系により 1×10^{-3} Torr以下になるまで排気し、次いで酸素ガスをバリアブルリークバルブを通じて、真

空槽内の圧力が 3×10^{-4} Torrになるまで導入した雰囲気中で、前記PPTAフィルムを約3m/minの速度で走行させた状態で、電子ビーム蒸着により約1800Åの厚さのコバルトとコバルト酸化物よりなる強磁性層をPPTAフィルムの上に形成させた。その垂直方向保磁力は1040Oe、垂直異方性磁界は4.5KOe、磁気異方性係数は1.8であり、基体面と垂直方向に磁化容易軸を有した垂直磁気記録媒体（金属化フィルム）であった。

また、強磁性層はCoとCoOを主成分としていることが分析の結果わかった。

実施例8

η inhが4.8のPPTAをSiO₂を含有する99.5%硫酸に、12%で溶解し45℃で光学異方性のある3600ボイズの分散したSiO₂を約0.05重量%含むドーブを得た。脱気、濾過した後、0.08mm×300mmのスリットを有するダイから、このドーブをタンタル製のベルト上に流延した。相対湿度約80%の約75℃の空気を

吹き付けて流延ドープを透明な光学等方性ドープに転化し、次いで0℃の10%硫酸水溶液で凝固させた。凝固したフィルムをベルトから剥がした後、常温の水、2%カセイソーダ水溶液、約30～40℃の水の順に洗浄した。

洗浄されて約250～350%の水を含有する湿潤フィルムをテンターでMDに1.2倍、TDに1.25倍延伸し、次いで180℃の熱風の循環するテンター中で定長下に乾燥し、乾燥テンターの出口には400℃の熱板が設置され、走行するフィルムの上下から加熱した。次いで、300～310℃に温調された熱処理テンターに導き、MDおよびTDに3%ずつ収縮させながらフィルムを走行させて熱固定した。

得られたフィルムは、厚み2.0μm、 η_{inh} 4.4、密度1.401g/cm³、強度27kg/mm²、伸度17%、ヤング率1120kg/mm²、吸湿率0.9%、熱収縮率0.01%以下、熱膨脹係数 1.4×10^{-4} mm/mm/℃、吸湿膨脹係数 1.1×10^{-4} mm/mm/%RHの等方的な性質を持つフィルムであった。

また、本実施例で用いたPPTAフィルムは、熱膨脹係数がアルミニウムのそれに近く、かつ吸湿膨脹係数が小さいために、金属化フィルムがカールしたりすることがなかった。さらに、熱収縮率が小さいために、コンデンサをハンダ浴に浸漬しても、何の変化も起こらなかった。

〔発明の効果〕

本発明の金属化フィルムは、金属薄膜層と基体フィルムとの温度および湿度に対する寸法安定性に差がないため、高温のハンダ浴(250℃以上)やリフローハンダ雰囲気(240℃以上)に置いても、また高温雰囲気、例えば夏の密閉自動車内に置いても、性能の変化が従来公知の金属化フィルムに較べて格段に少ない。また、吸湿率が小さいので、PPTAから実質的になるポリマーの持つ化学的親和力に基づいて、金属薄膜とフィルムの接着力が大きいという特徴がある。その他、基体であるPPTA系フィルムの持つ特有の性質、例えば高強度、高ヤング率、優れた電気絶縁性、耐熱性、耐油性、耐圧性、強酸以外の耐薬品性、

ムであった。

得られたPPTAフィルムを電子ビーム真空蒸着装置の中へセットし、アルミニウムを膜抵抗4Ω/□になるように蒸着して、金属化フィルムを得た。この蒸着フィルムをスリット(6mm幅)し、素子巻機にかけてコンデンサ素子を作り、さらに常法によって端面封止およびリード線取付けを行なってコンデンサを作った。

比較のために、2μm厚さのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムからも、同様に金属化フィルムコンデンサを作ったが、その過程で本発明の金属化フィルムの優れた点が明らかとなった。

すなわち、本実施例で用いたPPTAフィルムは、強度およびヤング率がPETフィルムよりはるかに大きいので、2μmという薄さにもかかわらず膜があり、蒸着がし易かった。この蒸着のし易さは、PPTAフィルムが高温下でも強度およびヤング率が大きいという特徴と関連して、高い張力を付加できることによって、さらに拡大され

構造の緻密性等が、金属化フィルムにも維持されている。これらの特徴の故に、本発明の金属化フィルムは、磁気記録媒体、透明導電フィルム、コンデンサ、耐熱ガスバリアフィルム、フレキシブルプリント基板、キャリアテープ等として有用である。

出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 川 北 武 長

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.